

REMARKS

Claims 1-6 10-19, 25 and 26 remain in the application with Claim 1 being independent.

The Examiner rejected Claims 1-6, 10-19, and 24 under 35 U.S.C. § 102(b) as being anticipated by *Yamamoto, et al.* Since claim 24 was previously cancelled Applicants assume this rejection was a typographical error.

The Examiner admits that *Yamamoto; et al* is silent with regard to the bromine content of the phosgene employed. The Examiner asserts "Yamamoto is silent with regard to the bromine content of phosgene employed and so no bromine is considered to be present".

The Examiner further rejected Claims 1-3, 5, 6, 10, 13-19, and 25 under 35 U.S.C. § 102 (b) as being anticipated by Schmitt et al. (US 3,916,006). The Examiner asserts "Schmitt is silent with regard to the bromine content of the phosgene employed and so no bromine is considered to be present".

Rejection of a claim under 35 U.S.C. § 102(b) as anticipated by a reference requires that the single reference teach each and every element of the rejected claim. If there are any differences whatsoever between the rejected claim and the reference, the rejection cannot be sustained. *Titanium Metals Corp. v. Banner*, 778 F.2d 775, 227 U.S.P.Q. 773 (Fed. Cir. 1985).

Independent Claim 1 recites the step of providing a phosgene having a content of bromine or iodine or a mixture thereof in molecular or bound form of less than 50 ppm. As described in the present specification, phosgene prepared by typical processes contains levels of bromine or iodine which are much higher than the level recited in the claims of the present specification. This is due to the process by which phosgene is typically prepared starting from chlorine. This is described on Page 6, Lines 18-27 of the present specification. As explained in the specification, a common problem with preparation of isocyanates from phosgene is the

discoloration of the isocyanate itself and subsequent discoloration of a foam prepared from the isocyanate. This problem has been present since the early days of preparing isocyanates using phosgene. As outlined in the specification, numerous attempts have been made to produce light colored isocyanates and correspondingly light colored foams. To date, none of these methods have been particularly satisfactory.

The Examiner is directed to the specification of *Yamamoto, et al.* wherein it is clear that the phosgene described and utilized in *Yamamoto, et al* produces a dark colored isocyanate, which produces dark colored foams. The Examiner is specifically directed to Example 1 and Control 1 of *Yamamoto, et al* described in Columns 4 and 5 wherein *Yamamoto, et al* clearly describes that the control isocyanates produced utilizing the phosgene preparation has a dark color. It is only following the specific procedure described in *Yamamoto, et al* of post-reaction treatment of the isocyanate by degassing it at a temperature of 170 °C, atmospheric pressure and passing hydrogen chloride gas through the mixture at a rate of 300 mills per minute for a period of two hours that one is capable of cleaning the previously prepared isocyanate such that it has a lighter color. In addition, the Examiner is directed to Table 2 wherein *Yamamoto, et al* describes that the foam produced utilizing the two different isocyanates vary dramatically in the color of the foam. Specifically, after the special post-reaction treatment of *Yamamoto, et al* the foam produced has a pale yellow color versus a brown.

The Examiner stated that Applicants have not provided objective evidence that the levels of bromine and/or iodine in commercial phosgene prior to the filing date of the instant application exceed the instantly claimed level. The Examiner further invited Applicants to submit such evidence. Attached to this response are Annexes 1-6 totaling 23 pages. As a first

matter there are in general no material data sheets available for phosgene because it is a highly toxic gas and thus it is prepared by a manufacturer on site immediately prior to use.

It is know by those of skill in the art that phosgene is obtained commercially by reacting carbon monoxide with chlorine over activated charcoal. See attached Annex 1 from Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Chapter PHOSGENE 3. Production. Because chlorine and bromine are chemically very similar, phosgene produced from bromine containing chlorine inevitably contains bromine in molecular or bound form. In bound form bromine is present in the phosgene as COClBr or COBr_2 , since the bromine reacts with CO as does chlorine. It is also know by those of skill in the art that at the time of the present invention over 95% of the world industrial manufacturing chlorine was produced by a chlor-alkali process. This is still true. Attached as Annex 2 is a excerpt from Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Chapter CHLORINE 1. Introduction. The basic raw material for the chlor-alkali process is solid salt, which may come from many sources. See attached Annex 3 Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Chapter CHLORINE 4. Chlor-Alkali Process. The bromine content of the typical salt sources used for the production of solid salt such as sea water, brine wells, rock salt, Sylvite etc. are given in attached Annex 4. See Annex 4 from Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Chapter BROMINE, Table 1. Note that the salt content of sea water amounts to 0.065 grams per liter, given that the salt content of sea water is about 3.5 grams per liter this gives a bromine content of sea water of 1857 ppm. From Annex 4 it is clear that the solid salt used in

the typical chlor-alkali process to produce chlorine contains considerable amounts of bromine and that this bromine will be contained in the chlorine produced from the solid salt.

Numerous patents and applications have addressed the problem of bromine contamination of chlorine produced from the chlor-alkali process. Attached as Annex 5 is US patent number 3,660,261. In column 1, lines 25-33 it is stated that the chloride containing brine invariably contains a significant amount of bromide. During electrolytic formation of the chlorine the bromide is preferentially oxidized so that a major portion of it is converted to bromine. Attached as Annex 6 is EP 0 979 671 B1 and an English abstract. The application is directed to a method of purifying bromine from chlorine gas. Unfortunately, a full English version is not available. In paragraph [0002] it is stated

“the person skilled in the art knows that gaseous chlorine which is generally obtained by electrolysis of a saturated brine of alkali metal chloride, in general of sodium chloride or potassium chloride. Said brine is prepared from Rock salt or Sea salt. It therefore contains inevitably, in a mixture with the alkali metal chloride, the bromide of the same alkali metal. Therefore, whatever the method of electrolysis may be (mercury electrolysis, diaphragm electrolysis, membrane electrolysis) bromine is found in the effluent of the produced gaseous chlorine. Amounts ranging from at least 100 to more than 1500 ppm are found, depending on the nature of the salt used. Concentrations in the order of 250 ppm are generally present in gaseous chlorine when non-pretreated sodium chloride is used for saturation of the brine.”

From all of this objective evidence it is clear that prior to Applicants' invention all phosgene produced had significant levels of bromine, well above the less than 50 ppm recited in claim 1. The cited references of *Yamamoto et al.* and *Schmitt et al.* are silent about their

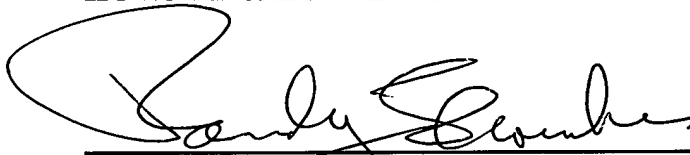
bromine content because they were unaware of its significance to coloration problems. Only the present Applicants recognized its significance.

Because independent Claim 1 includes the limitations not found in either *Yamamoto, et al* or *Schmitt et al.* the rejection of this claim, and the claims which depend therefrom, under 35 U.S.C. § 102(b) based on either *Yamamoto, et al* or *Schmitt et al.* is improper and must be withdrawn. The present claims require a positive step of preparing a phosgene having a content of bromine or iodine or a mixture thereof of the molecular or bound form of less than 50 ppm, which is not disclosed anywhere within *Yamamoto, et al.* or *Schmitt et al.*.

Applicants' attorney respectfully submits that the claims as amended are now in condition for allowance and respectfully requests such allowance.

Respectfully submitted,

HOWARD & HOWARD ATTORNEYS

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Randall E. Shoemaker", is written over a horizontal line.

December 23, 2004
Date

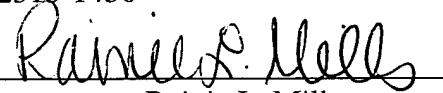
Randall E. Shoemaker, Registration No. 43,118
Howard and Howard Attorneys, P.C.
The Pinehurst Office Center, Suite 101
39400 Woodward Ave.
Bloomfield Hills, MI 48304-5151
(248) 723-0425

Certificate of Mailing Under 37 C.F.R. 1.10

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service bearing Express Mail Label No: **EL 826404888 US** in an envelope addressed to:

Mail Stop: Amendment
Commissioner for Patents
PO BOX 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

on December 23, 2004


Rainie L. Mills

G:\B\BASF\Patents\Ip00209\Patent\Amendmentto Office action of 7-2-04.doc

Annex 1

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release
PHOSGENE - Production (Wolfgang Schneider, Werner Diller)

- ⇒ Title page
- ⇒ Previous
- ⇒ References

3. Production

Phosgene is obtained commercially by passing carbon monoxide and chlorine over activated carbon. The enthalpy of formation is -107.6 kJ/mol , i.e., the reaction is strongly exothermic (for the kinetics of catalytic phosgene formation, see [32], [33]). Carbon monoxide is added in stoichiometric excess to keep the free chlorine content of the phosgene as low as possible, since chlorine can lead to the formation of undesirable products during further processing.

Process Description. The reaction is carried out in a multitubular reactor of carbon or stainless steel, whose tubes are filled with the granulated catalyst (particle size 3 – 5 mm). The tube diameter is 50 – 70 mm. The temperature of the activated carbon bed is up to ca. 400°C in the very lowest region of the tubes, but it then falls rapidly along the tubes to product temperatures of $40 - 150^\circ\text{C}$.

The heat of reaction is dissipated by water or an organic heat-carrier in the shell of the reactor. A flow sheet of the production process is given in Figure (1).

In a variant, high-boiling cooling liquids (*bp* ca. $200 - 300^\circ\text{C}$) are used as coolants by the evaporative cooling principle. The vapors of these heat carriers are condensed with water, which is then vaporized in turn and used in this form as a heating medium, e.g., in other plants. Since the carbon monoxide – chlorine conversion is incomplete at the high reaction temperatures the reaction product is subsequently led through conventional reactors [34].

The reaction is carried out under normal pressure or slight excess pressure. The gaseous phosgene is obtained at a temperature of $40 - 150^\circ\text{C}$. It is either processed directly, or condensed with water or a coolant. Noncondensable parts of phosgene are absorbed directly with solvent beforehand to form phosgene solution. Nonabsorbable gaseous components (inert gas, CO, phosgene) are fed to waste-gas treatment (see Chap. 6. Waste - Gas Treatment and Monitoring). The activated carbon catalyst can have a service life of up to several years. The service life depends on the purity of carbon monoxide.

Chlorine is usually produced from chlor-alkali electrolysis and HCl electrolysis or from evaporators in which liquid chlorine is evaporated. Usually chlorine is fed through a preheater before mixing with carbon monoxide in order to avoid introducing liquid chlorine into the phosgene generator.

Carbon monoxide is usually produced from natural gas or naphtha in steam reforming plants, but also partly from coke, from which it is obtained by reaction with CO_2 and oxygen. Interfering byproducts are methane and hydrogen in CO from the reformer, and sulfur compounds and hydrogen (from the water content of the coke) in CO from coke. The content of methane and hydrogen is of great importance for safety, because it can lead to spontaneous exothermic HCl formation on mixing with CO and chlorine. The temperature rise associated with this involves the risk of reaction of chlorine with the pipe material (chlorine – iron fire). The presence of sulfur compounds (e.g., COS, CSCl_2) can lead to deterioration in the quality of the resulting products during the further use of the phosgene.

Phosgene can be formed at high temperatures from chlorinated hydrocarbons with atmospheric oxygen. This reaction can lead to possible health hazards, above all in welding technology [35] [36][37][38].

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release
PHOSGENE - Production (Wolfgang Schneider, Werner Diller)

⇒ Continued ...

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Sixth Edition, 2000 Electronic Release
 CHLORINE - Introduction (Peter Schmittinger, Thomas Florkiewicz, L. Calvert Curlin, Beuno Lelke, Robert Scannell, Thomas Navin, Erich Ziefel, Rüdiger Bartsch)

- ⇒ Title page
- ⇒ Previous
- ⇒ References

1. Introduction

Although C. W. SCHEELÉ reported the formation of chlorine gas from the reaction of manganese dioxide with hydrochloric acid in 1774, he did not recognize the gas as an element [37]. H. DAVY is usually accepted as the discoverer (1808), and he named the gas *chlorine* from the Greek *κλωτος* (chloros), meaning greenish yellow. Chlorine for bleaching textiles was first produced from manganese dioxide and hydrochloric acid by a process developed by WELDON, the yield of chlorine being 35 % of the theoretical value. In 1866, DEACON developed a process based on the oxidation of hydrogen chloride gas by atmospheric oxygen in the presence of a copper salt, CuCl_2 , as the catalyst and obtained yields up to 65 % of the theoretical value.

In 1800, CRUICKSHANK was the first to prepare chlorine electrochemically [38]; however, the process was of little significance until the development of a suitable generator by SIEMENS and of synthetic graphite for anodes by ACHESON and CASTNER in 1892. These two developments made possible the electrolytic production of chlorine, the *chlor-alkali process*, on an industrial scale. About the same time, both the *diaphragm cell process* (1885) and the *mercury cell process* (1892) were introduced. The *membrane cell process* was developed much more recently (1970). Currently, more than 95 % of world chlorine production is obtained by the chlor-alkali process. Since 1970 graphite anodes have been superseded by *activated titanium anodes* in the diaphragm and mercury cell processes. The newer membrane cell process uses only activated titanium anodes.

Other electrochemical processes in which chlorine is produced include the electrolysis of hydrochloric acid and the electrolysis of molten alkali metal and alkaline earth metal chlorides, in which the chlorine is a byproduct. Purely chemical methods of chlorine production are currently insignificant.

Since 1975, the membrane cell process has been developed to a high degree of sophistication. It has ecological advantages over the mercury processes and has become the most economically advantageous process. The membrane cell process has become widely accepted, and all new plants are using this technology. By 2000 more than 30 % of the chlorine will be produced in membrane cells.

World capacity for chlorine exceeds 45×10^6 t/a. With an annual energy consumption of about 1.5×10^{11} kW h, the chlor-alkali process is one of the largest industrial consumers of electrical energy. The chlorine production of a country is an indicator of the state of development of its chemical industry.

Occurrence and Formation. Chlorine is the 11th most abundant element in the lithosphere. Because it is highly reactive, it is rarely found in the free state and then mainly in volcanic gases. It exists mainly in the form of chlorides, as in sea water, which contains an average of 2.9 wt% sodium chloride and 0.3 wt% magnesium chloride. In salt deposits formed by evaporation of seas, there are large quantities of rock salt (NaCl) and sylvite (KCl), together with bischofite ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), carnallite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), tachhydrite ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{MgCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), kainite ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), and others. Occasionally there are also heavy metal chlorides, usually in the form of double salts, such as atacamite ($\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$), and compounds of lead, iron, manganese, mercury, or silver. Chlorates and perchlorates occur to a small extent in

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release

CHLORINE - Introduction (Peter Schmittinger, Thomas Flerkiewicz, L. Calvert Curlin, Banno Laka, Roben Scannell, Thomas Navin, Erich Zelfel, Rüdiger Barisch)

Chile saltpeter. Free hydrochloric acid is occasionally found in gases and springs of volcanic origin. Plants and animals always contain chlorine in the form of chlorides or free hydrochloric acid.

Chlorine is formed by oxidation of hydrochloric acid or chlorides by such compounds as manganese dioxide, permanganates, dichromates, chlorates, bleaching powder, nitric acid, or nitrogen oxides. Oxygen, including atmospheric oxygen, acts as an oxidizing agent in the presence of catalysts. Some metal chlorides produce chlorine when heated, for example, gold(III) chloride or platinum chloride.

⇒ Continued ...

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release

CHLORINE - Chlor-Alkali Process (Peter Schmidinger, Thomas Florkiewicz, L. Calvert Curlin, Bernd Lücke, Robert Scarnel, Thomas Navin, Erich Zeffel, Rüdiger Gartsch)

- ⇒ Title page
- ⇒ Previous
- ⇒ References

4.1. Brine Supply

The brine used in the mercury cell and membrane cell processes is normally saturated with solid salt although there are some installations that use solution-mined brine on a once-through basis. The brine supply for diaphragm cells is always used on a once-through basis, although the salt recovered from caustic soda evaporators may be recycled into the brine supply.

Salt. The basic raw material for the mercury cell and membrane cell processes is usually solid salt. This may be obtained from three sources: rock salt, solar salt, or vacuum-evaporated salt from purifying and evaporating solution-mined brine.

In the United States and Europe, rock salt is most commonly used. The most important impurities are shown in Table (3). The concentrations of these impurities depend on the method of production and on the different grades: crude rock salt, prepared rock salt, and evaporated salt. Solar salt is used in Japan and many other parts of the world, the most important sources being Australia, Mexico, China, Chile, India, and Pakistan. The salt produced by solar evaporation is usually much less pure than rock salt. In a few cases the salt may be obtained from other processes, such as caustic soda evaporation in the diaphragm process.

A new upgrading process (Salex) has been developed by Krehs Swiss [48]. It removes the impurities by selective cracking of the salt crystals and a washing process. Salt losses are minimized, and the purity exceeds 99.95 % NaCl.

Brine Resaturation. In older plants, the open vessels or pits used for storing the salt are also used as resaturators. The depleted brine from the cells is sprayed onto the salt and is saturated, the NaCl concentration reaching 310 - 315 g/L. Modern resaturators are closed vessels, to reduce environmental pollution [49], which could otherwise occur by the emission of a salt spray or mist. The weak brine is fed in at the base of the resaturator, and the saturated brine is drawn off at the top. If the flow rates of the brine and the continuously added salt are chosen carefully, the differing dissolution rates of NaCl and CaSO_4 result in little calcium sulfate dissolving within the saturator [50]. Organic additives also reduce the dissolution rate of calcium sulfate [51]. The solubility (g per 100 g of H_2O) of NaCl in water does not increase much with temperature (t , °C), whereas the solubility of KCl does:

t	0	20	40	60	80	100
c_{NaCl}	35.6	35.8	36.4	37.0	38.5	39.2
c_{KCl}	28.2	34.4	40.3	45.6	51.0	56.2

Brine Purification. In mercury cells, traces of heavy metals in the brine give rise to dangerous operating conditions (see Cathode Reactions.), as does the presence of magnesium and to a lesser extent calcium [52]. In membrane cells, divalent ions such as Ca^{2+} or Mg^{2+} are harmful to the membrane. The circulating brine must be rigorously purified to avoid any buildup of these substances to undesirable levels [7]. Calcium is usually precipitated as the carbonate with sodium carbonate; magnesium and iron, as hydroxides with sodium hydroxide; and sulfate, as barium sulfate.

The reagents are usually mixed with weak brine and added to the brine stream at a controlled rate. If solar salt is used, treatment costs may be reduced by prewashing the salt [53]. In order to

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release

CHLORINE - Chlor-Alkali Process (Peter Schmittinger, Thomas Florkiewicz, L. Calvert Curlin, Benno Löke, Robert Scannell, Thomas Navin, Erich Zellfel, Rüdiger Bartsch)

precipitate calcium at low pH, sodium bicarbonate [54] or phosphoric acid [55] can be added.

The sulfate content can be reduced without the use of expensive barium salts by discharging a part of (purging) the brine [56], by crystallization of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ on cooling the brine stream [57], by precipitation of the double salt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ [58], by an ion-exchange process, or by membrane nanofiltration [59]. Hoechst [60] has a process for recovering barium sulfate of pure pigment quality by precipitation under acid conditions. Chlorate buildup can be avoided by addition of sodium metabisulfite $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ [61].

After stirring for 1 – 2 h, the precipitated impurities are removed by filtration alone or by sedimentation followed by filtration. Sedimentation is carried out in large circular settling tanks, from which the slurry is removed by mechanical raking equipment, e.g., Clariflocculator, Cyclator, or Dorr thickener. Filtration is carried out with a sand filter, a pressure-leaf filter with filter cloths of chlorine-resistant fabrics, or candle filters automatically cleaned by backflow of brine. The filter is cleaned by water jets, vibrating, or shaking. The separated filter cake is concentrated to 60 – 80 % solids content in rotary drum vacuum filters or centrifuges before disposal. Any soluble material present may be removed from the sludge by washing with water. Barium salts may be recovered by treating with sodium carbonate under pressure [62]. The purified brine should contain ideally $c_{\text{Ca}} < 2 \text{ mg/L}$, $c_{\text{Mg}} < 1 \text{ mg/L}$, and $c_{\text{SO}_4} < 5 \text{ g/L}$.

In the diaphragm process, the removal of sulfate is not always necessary because SO_4^{2-} can be removed from the cell liquor as pure Na_2SO_4 during the concentration process. In the membrane process, the brine must be purified to a much higher degree to avoid the deterioration of the membrane. The Ca^{2+} and Mg^{2+} concentration must be $< 0.02 \text{ ppm}$ (20 ppb), so a second, fine purification step is required (see Section 7.2.1. Brine Purification).

Before the brine enters the electrolysis cells, it should be acidified with hydrochloric acid to pH < 6 , which increases the life of the titanium anode coating, gives a purer chlorine product with higher yield, and reduces the formation of hypochlorite and chlorate in the brine.

Brine Dechlorination. In the mercury and membrane processes, the depleted brine leaving the cells must be dechlorinated before resaturation. Further acidification with hydrochloric acid to pH 2 – 2.5 reduces the solubility of chlorine by shifting the equilibrium point of hydrolysis and inhibits the formation of hypochlorite and chlorate. Chlorine discharged in the anolyte tank prior to dechlorination may be fed into the chlorine system. The dissolved chlorine of the brine then is still 400 – 1000 mg/L, depending on pH and temperature. The brine is passed down a packed column or sprayed into a vacuum of 50 – 60 kPa, which reduces the chlorine concentration in the brine to 10 – 30 mg/L. The vacuum is produced by steam jet or liquid-ring vacuum pump. The pure chlorine gas obtained is fed into the chlorine stream.

The water that evaporates from the dechlorinated brine is condensed in a cooler. The condensate, which may be chemically dechlorinated, is returned to the brine circulation system if necessary to maintain the volume of the brine circuit. If necessary, the remaining chlorine content can be further reduced by blowing with compressed air, by a second vacuum treatment, by treatment with activated carbon [63], or by chemical treatment with hydrogen sulfite, thiosulfate, sulfur dioxide, or sodium hydrogensulfide.

Brine Monitoring. The sodium chloride concentration in the brine is determined by density measured by equipment involving radioactive isotopes, vibration techniques, hydrometry, or weighing.

The pH following alkali or acid additions is determined with glass electrodes, and the redox potential following chlorine removal is determined with metal electrodes. Excess OH^- and CO_3^{2-} ions ensure adequate precipitation of dissolved calcium, iron, and magnesium. After filtration, a test sample of 100 mL should require 4 – 6 mL of 0.1 N acid to reach the phenolphthalein end

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release

CHLORINE - Chlor-Alkali Process (Peter Schmittinger, Thomas Florkiewicz, L. Calvert Curlin, Benno Loke, Robert Seannell, Thomas Navin, Erich Ziefel, Rüdiger Bartsch)

point and a further 0.5 – 1.5 ml. to reach the methyl orange end point. Inadequate filtration is detected by turbidimetry in transmitted light or by the Tyndall effect. Calcium and magnesium are determined hourly, and chlorate and sulfate about once per day, all by titration.

⇒ Continued ...

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release
BROMINE - Table 1 (Jack F. Mills)

↪ first occurrence in article

Annex 4

Bromine - Table 1

Bromine occurrence

	Original content, g/L	After con- centration, g/L
Sea water	0.065	
Inland seas		
Kharagoda, Indian Ocean	0.25	6
Sassysksee, Black Sea	0.28	1.5 - 4.5
Shebhka el Melah, Tunisia	2.5	8.8
Salt lakes		
Dead Sea, Israel	4 - 6	12 - 13
Ellon Sea, USSR	0.63 - 2.25	
Searles Lake, Calif. (USA)	0.85	
Brine wells		
Michigan, (USA)	2 - 3	
Arkansas, (USA)	4 - 5	
Yakutsk, Siberia, USSR	6 - 7 (CaCl ₂ solution)	
Mineral salt deposits	wt. %	
Rock salt	0.005 - 0.040	
Sylvite	0.117 - 0.300	
Camallite	0.155 - 0.334	
Bischofit	0.467	
Tachydrite	0.438	
Hard salt	0.05 - 0.20	

United States Patent Office

3,660,261

Patented May 2, 1972

1

3,660,261

METHOD FOR REDUCTION OF BROMINE
CONTAMINATION OF CHLORINEEdward R. Wright, Freeport, and Bobby G. Messick, Lake
Jackson, Tex., assignors to The Dow Chemical Com-
pany, Midland, Mich.

No Drawing. Filed Apr. 20, 1970, Ser. No. 30,352

Int. Cl. C01d 1/06, 1/08; B01k 1/00

U.S. Cl. 204-98

7 Claims

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Disclosed is a method for reducing the amount of bromine contamination in free chlorine produced by the electrolysis of brine containing chloride and bromide ions. The method involves oxidizing the bromide to bromate and maintaining the pH of the brine at a value of from 2.0 to 6.5 during the electrolysis.

BACKGROUND OF THE INVENTION

A preferred method for the production of chlorine is by the electrolysis of chloride-containing brine in a diaphragm type electrolytic cell or more recently in a mercury cell. In this process the chloride is oxidized to chlorine at the anode and the cation, usually sodium, is reduced to its elemental form at the cathode. A problem arises due to the fact that chloride containing brine almost invariably contains a significant amount of bromide. During electrolysis the bromide is preferentially oxidized so that a major portion of it is converted to bromine. The elevated temperatures at which the cell is run, usually about 80° C., together with the degassing effect of the chlorine being evolved cause the bromine to leave the brine solution as a gas and mix with the chlorine gas being evolved at the anode. A chlorine product containing very low amounts of bromine is desired in some cases. For example bromine present in chlorine used to prepare ethylenedichloride for conversion into vinyl chloride is undesirable. When the ethylene dichloride is cracked in a furnace to make vinyl chloride, the presence of bromine containing compounds promotes coking in the furnace.

Accordingly, it is an object of the present invention to provide a novel method for reducing the amount of bromine present as an impurity in chlorine produced by the electrolysis of brine containing chloride and bromide.

An additional object is to provide such a method which conveniently and economically reduces the amount of bromine to acceptably low levels.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is an improvement in the method of producing free chlorine by the electrolysis of brine containing both chloride and bromide ions in an electrolytic cell and recovering the chlorine gas which is evolved at the cell anode. The improvement involves oxidizing the bromide to bromate before allowing it to enter the anolyte compartment of the cell while maintaining the pH of the brine at a value of from 2.0 to 6.5 after the oxidation of bromide to bromate. The improved process results in a substantial reduction in the amount of bromine co-produced along with the chlorine.

2

DETAILED DESCRIPTION

The invention involves oxidizing the bromine values of bromide containing brine to bromate before the brine enters the anode compartment of the electrolytic cell. The method is applicable both to diaphragm-type and mercury cathode cells, but is more readily adapted to the mercury cell.

The manner in which bromide is oxidized to bromate is not critical although Cl_2 or sources of available chlorine such as NaOCl and



are most conveniently employed. When using a source of available chlorine as the oxidant, essentially all of the bromide in the brine is oxidized to bromate at a pH of above 5.0. At lower pH values less of the bromide is converted to bromate due to competing reactions.

After oxidation of the bromide, the brine is fed into the electrolytic cell and maintained at a pH above 2.0 and preferably above 3.0. It has been discovered that at a pH of below about 2.0 the bromate is so unstable that most of the bromine values are reduced back to bromide. Such reduction is undesirable since bromide is oxidized at the anode and evolved as elemental bromine. As the pH of the brine is raised above 2.0, the bromate becomes more stable so that bromine values pass through the cell with the liquid phase as bromate which is not reduced to free bromine at the anode, thus reducing bromine contamination of the chlorine gas.

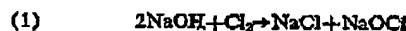
Raising of the brine pH is limited; however, due to the fact that the cells become virtually ineffective for liberating chlorine above a pH of 6.5. The opposing benefits from rise in pH and cell efficiency result in the optimum pH value of between 3 and 5 for production of chlorine gas without substantial contamination by bromine.

When a continuous process is desired, i.e. a process in which the brine is continuously passed through the cell and a steady stream of chlorine evolved, the bromide in the brine must be converted to bromate before it enters the anode compartment. This is the case since even when the cell is operated at an acceptable pH value for oxidation of bromide to bromate, the degassing effect of chlorine evolution prevents formation of significant amounts of bromate.

The invention is further illustrated by the following examples:

EXAMPLE I

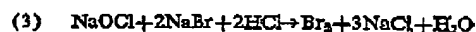
A preferred method of oxidizing bromide to bromate in chlorine cell brine is to introduce chlorine gas to the brine solution along with NaOH at a pH of greater than 5.0. The reaction is represented by the following equations:



The sodium hypochlorite formed in situ reacts with bromide to form bromate in the following manner at a pH of greater than 5.



At a pH of less than 5 a competing reaction takes place:



which reduces the efficiency of conversion to bromate.

3,660,261

3

In order to determine conditions under which bromide can be oxidized to stable bromate the following experiments were carried out.

Chlorine gas was bubbled through a brine solution containing 16 p.p.m. bromide and having a pH of 9.5. During 7 runs chlorine was introduced until the pH of the solution reached 5.5. One run was cut off at pH 9.0 and another allowed to run to pH 3.8. In certain runs NaOH

4

EXAMPLES IV-VI

Three additional runs were carried out in which various conditions were changed. In Example IV the oxidation step was omitted leaving all of the bromine present as bromide. Examples V and VI were run with varying percentages of the bromine being present as bromate.

Table II summarizes the results of Examples II-VI.

TABLE II—REDUCING AN AMOUNT OF BROMINE IN CHLORINE BY CONVERTING BROMINE IN CHLORIDE CELL FEED TO BROMATE

Example number	Brine pH	Analyte pH	F.p.m. Br in feed ¹		F.p.m. Br in effluent ¹	Percent conversion of Cl ⁻ to Cl ₂	F.p.m. Br in Cl ₂	
			Total	Percent as bromate			Calc'd from Br balance	By analysis
II	6.7	3.7	200	83	—	—	—	46
III	0.5	1.4	200	10	—	—	—	279
IV	6	2.7	172	0	72	43.3	225	103
V	6	3.7	214	93	182	43.8	51	88
VI	6	2.0	178	80	131	42.6	106	—

¹ F.p.m. are on 100% chlorine basis.

² 100% was present as bromate until the pH was adjusted to 0.5.

was added to the brine. The solutions were then heated to 50° C. to expedite bromate formation. Table I summarizes the conditions under which the oxidation was carried out and the results in terms of bromate formation.

TABLE I—CONVERTING BROMIDE TO BROMATE IN CHLORINE CELL BRINE

Run number	pH	P.p.m. NaOH added	P.p.m. available chlorine	Mins. at 50° C.	Percent Br converted to BrO ₃ ⁻
1	8.5	—	100	20	54
2	8.5	—	100	5	83
3	8.5	—	100	15	82
4	8.5	178	200	5	87
5	8.5	450	200	5	90
6	9.0	450	200	5	94
7	3.8	450	200	5	2

¹ Chlorinating the brine until the pH dropped to 8.5 only added 100 p.p.m. available chlorine, making it necessary to add NaOH for a greater concentration of available chlorine.

² Reaction was stopped as soon as 50° C. was reached.

From Table I it is seen that the addition of NaOH to increase the amount of available chlorine increases the percentage of bromide converted to bromate. Run 6 points out that the reaction goes well at pH 9.0 whereas run 7 demonstrates the lack of conversion to bromate at a pH below 5.

EXAMPLE II

Alkaline brine of pH 10 containing 25% NaCl and 16 wt. p.p.m. sodium bromide was treated with sodium hypochlorite in an amount equivalent to 0.3 wt. percent free chlorine. The pH of the solution was adjusted to 5.5 with hydrochloric acid and heated to 50° C. for five minutes at which time it was determined by analysis that 96% of the bromide had been converted to bromate. Additional bromate was added as NaBrO₃ until the brine contained a total of 30 wt. p.p.m. bromine (200 p.p.m. on 100% chlorine basis), 98% of which was present as bromate.

The pH of the brine was further reduced to 4.7 with additional HCl and placed in a typical test chlorine cell. Analysis of the chlorine product from the cell indicated that 46 wt. p.p.m. bromine was present.

EXAMPLE III

Brine was treated as in Example II except that the pH of the brine was lowered so that the chlorine test cell was operated at an anolyte pH of less than 2.0. Analysis of the chlorine product from the cell showed 379 wt. p.p.m. bromine present.

From the data of Table I it can be seen that at an anolyte pH of 3.7 and substantially complete conversion of bromide to bromate (Examples II and V) the amount of bromine found in the chlorine product is quite low. In Example IV, where none of the bromide was oxidized to bromate, the amount of bromine impurity in the chlorine was substantially higher. In Example VI, where 80% of the bromide was oxidized to bromate and the pH was reduced to 2.0, the amount of bromine impurity was partially reduced. Example III illustrates the necessity of maintaining the pH at a level of at least 2.0. In this run, all of the bromide had been oxidized to bromate, but the bromate was unstable at the low pH and was reduced back to bromide which was oxidized to bromine at the anode.

Examples III and IV also illustrate how the halogen product can become more concentrated in bromine than the brine from which it is obtained. This occurs because not all of the chloride is converted to chlorine whereas greater amounts of the more easily oxidized bromide is converted to bromine which appears as an impurity in the chlorine.

We claim:

1. In the method for producing free chlorine by the electrolysis of brine containing both chloride and bromide ions in an electrolytic cell and recovering the chlorine gas which is evolved at the cell anode, the improvement which comprises oxidizing the bromide ions to bromate ions at a pH above about 3.8 before the brine enters the anode compartment and maintaining the pH of the brine at a value within the range of from 2.0 to 6.5 in the anode compartment, thereby decreasing the amount of bromide ion available for oxidation to bromine and decreasing the amount of bromine impurity to the chlorine gas.

2. The method as described in claim 1 wherein the pH of the brine in the anode compartment is maintained within the range of from 3.0 to 5.0.

3. The method as defined in claim 1 wherein the bromide is oxidized by contacting it with a source of available chlorine.

4. The method of claim 3 wherein the source of available chlorine is NaOCl.

5. The method of claim 4 wherein the NaOCl is formed in situ by bubbling chlorine through a brine solution containing NaOH.

3,660,261

5

6. The method of claim 5 wherein the NaOCl is formed at a pH of greater than 5.0.

7. The method as described in claim 1 wherein the electrolysis of the brine is carried out in a mercury cell.

6

3,055,734 9/1962 Pomykaca 204-128 X
3,403,083 9/1963 Currey et al. 204-128 X

JOHN H. MACK, Primary Examiner

5 D. R. VALENTINE, Assistant Examiner

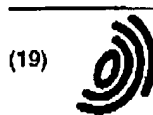
References Cited

UNITED STATES PATENTS

2,569,329 9/1951 Osborn et al. 204-98
3,446,719 5/1969 Nicolaisen 204-99 10

204-99, 128

U.S. Cl. X.R.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 979 671 B1

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
16.06.2004 Bulletin 2004/25

(51) Int Cl.: B01D 53/14, C01B 7/07,
C25B 1/26

(21) Numéro de dépôt: 99402035.2

(22) Date de dépôt: 11.08.1999

(54) Procédé et dispositif de purification de chlore gazeux pollué par du brome
Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Brom-belastetem Chlorgas
Process and apparatus for purification of chlorine gas contaminated with bromine

(84) Etats contractants désignés:
DE ES FR GB IT

(30) Priorité: 11.08.1998 FR 9810284

(43) Date de publication de la demande:
16.02.2000 Bulletin 2000/07

(73) Titulaires:
• Krebs-Spelchm
92800 Puteaux (FR)
• Aragonessas Industrias Y Energia, S.A.
28004 Madrid (ES)

(72) Inventeurs:
• Dietrich, Marc
78610 Auffargis (FR)

• Benkahla, Ben Aissa
78760 Voisins le Bretonneux (FR)
• Otaí, José Vicente
28003 Madrid (ES)
• Hernandez, José Luis
22500 Sabiñanigo (Huesca) (ES)

(74) Mandataire: Lanceplaine, Jean-Claude et al
CABINET LAVOIX
2, Place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cédex 09 (FR)

(56) Documents cités:
DE-A- 19 726 531 DE-B- 1 163 785
US-A- 3 660 261

EP 0 979 671 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 979 671 B1

Description

[0001] La présente invention a pour objet un procédé et un dispositif de purification de chlore gazeux pollué par du brome. Elle a plus précisément pour objet, d'une part, un procédé de purification d'un flux de chlore gazeux, visant à éliminer dudit flux le brome qu'il contient et, d'autre part, un dispositif convenant à la mise en oeuvre d'une variante avantageuse dudit procédé.

[0002] L'homme du métier n'ignore pas que le chlore gazeux est généralement obtenu par électrolyse d'une saumure saturée en chlorure de métal alcalin, généralement en chlorure de sodium ou chlorure de potassium. Ladite saumure est préparée à partir de sel gemme ou de sel marin. Elle contient de ce fait, inéluctablement, en mélange avec le chlorure de métal alcalin, du bromure de ce même métal alcalin. Quel que soit le mode de mise en oeuvre de l'électrolyse (électrolyse au mercure, électrolyse à diaphragme, électrolyse à membrane), on retrouve donc, dans le flux de chlore gazeux produit, du brome. On en retrouve des teneurs allant de moins de 100 ppm à plus de 1 500 ppm, suivant le nature du sel utilisé. Des concentrations de l'ordre de 250 ppm sont en général présentes dans le chlore gazeux lorsque l'on utilise, pour la saturation de la saumure, du chlorure de sodium, non traité préalablement.

[0003] Ce brome gêne considérablement certains utilisateurs du chlore. Il est notamment susceptible de poser des problèmes au niveau de la qualité, de la coloration, de produits industriels préparés avec ledit chlore. On a souhaité, dans ce contexte, disposer de chlore, renfermant moins de 50 ppm de brome.

[0004] Le problème technique, abordé par les Demanderesses, a donc été celui de la purification d'un flux de chlore gazeux pollué par du brome.

[0005] Dans la demande de brevet JP-A-59 92 903, on a décrit une méthode de purification du chlore renfermant moins de 2 500 ppm de brome. Ladite méthode consiste en le lavage à l'eau dudit chlore. Cette méthode est *per se* satisfaisante mais sa mise en oeuvre, à l'échelle industrielle, soulève des difficultés. Elle implique une grande consommation d'eau et d'énergie pour le lavage du gaz et pose le problème du recyclage de ladite eau.

[0006] Les Demanderesses ont tout d'abord songé à mettre en oeuvre, sur le flux de chlore pollué par le brome, liquéfié, une distillation fractionnée. Ceci s'est révélé délicat, du fait de la présence de bromure de chlore et, en tout état de cause, dangereux.

[0007] Elles ont alors développé le concept original de la présente invention qui est basé sur le lavage du flux de chlore pollué par de la saumure, appauvrie en sel, issue de l'électrolyse. De façon tout à fait surprenante, un tel lavage à la saumure appauvrie en sel s'est révélé non seulement possible mais particulièrement performant et avantageux. On obtient notamment de meilleurs résultats, sans générer de volumes d'eau pollués supplémentaires, quant à la quantité de brome récupérée à l'issue dudit lavage à la saumure, par rapport à ceux obtenus à l'issue d'un lavage à l'eau. La quantité de brome récupérée peut être valorisée et il est par ailleurs possible d'optimiser, du point de vue énergétique, la mise en oeuvre dudit lavage à la saumure. L'homme du métier ne manquera pas de saisir tout l'intérêt de l'invention à la considération de la description générale qui en est faite ci-après et de la description détaillée qui est faite ensuite, en référence aux figures annexées, de façon non limitative.

[0008] Selon l'invention, on propose donc un procédé original de purification d'un flux de chlore gazeux pollué par du brome. Ledit procédé comprend le lavage dudit flux avec une solution aqueuse. De façon caractéristique, ledit lavage est mis en oeuvre avec, à titre de solution aqueuse, de la saumure appauvrie en sel, prélevée en aval des électrolyseurs d'une unité de production de chlore gazeux par électrolyse d'une saumure (généralement saturée en NaCl ou KCl).

[0009] Le procédé de purification préconisé qui peut être qualifié de procédé de débromation est un procédé de purification par lavage avec une solution aqueuse. Il est original de par la nature de ladite solution aqueuse. Celle-ci consiste en de la saumure appauvrie en sel, prélevée en aval des électrolyseurs d'une unité de production de chlore par électrolyse. Ladite unité consiste généralement en une boucle d'électrolyse - de la saumure saturée en chlorure de métal alcalin est constituée puis électrolysée, de la saumure appauvrie en sel est récupérée à l'issue de l'électrolyse puis est recyclée pour générer de la saumure saturée - et la saumure appauvrie utile à la mise en oeuvre du lavage selon l'invention est donc généralement prélevée en aval des électrolyseurs, dans la boucle de recyclage de ladite saumure appauvrie.

[0010] On a parlé des électrolyseurs d'une unité de production de chlore par électrolyse d'une saumure dans la mesure où de telles unités renferment généralement plusieurs électrolyseurs en parallèle. On comprend que ce pluriel n'est nullement limitatif et que l'invention peut tout aussi bien se décliner avec de la saumure appauvrie en sel issue d'un unique électrolyseur.

[0011] Le lavage du chlore gazeux selon l'invention - lavage *per se* classique, original de par la nature de la solution de lavage intervenant - est avantageusement mis en oeuvre avec circulation, à contre-courant, des flux gazeux et liquide. Selon une variante préférée, il est mis en oeuvre sur un flux ascendant de chlore gazeux, par un flux descendant de saumure appauvrie en sel.

[0012] Le lavage à la saumure ou débromation originale de l'invention est généralement mis en oeuvre, avec une saumure appauvrie en sel, dont la température est comprise entre 10 et 35°C, de préférence entre 15 et 20°C. Ladite

EP 0 979 671 B1

saumure est envoyée dans une colonne adéquate, avantageusement, comme indiqué ci-dessus, à contre-courant du flux de chlore à purifier. Ledit flux intervient généralement lui, à une température de 35 à 40°C.

[0013] Ledit lavage à la saumure peut être directement greffé sur une unité de production de chlore par électrolyse et fonctionner en même temps que celle-ci. Dans une telle hypothèse, avant la mise en oeuvre du lavage, en aval des électrolyseurs, les flux de chlore et de saumure sont refroidis.

[0014] Ledit lavage à la saumure peut être mis en oeuvre indépendamment du fonctionnement de l'unité de production de chlore; ledit chlore, avant son lavage, ayant été stocké sous forme liquide, en pression à température ambiante ou à la pression atmosphérique à environ -30°C; ladite saumure intervenant à une température adéquate sur ledit chlore vaporisé en sortie de son stockage; ladite saumure provenant ou pas de la même unité de production de chlore.

[0015] Ledit lavage à la saumure peut encore être mis en oeuvre de façon semi-dépendante de la production du chlore: la saumure provenant directement de la boucle d'électrolyse et le chlore d'une unité de stockage ou le chlore provenant directement de la boucle d'électrolyse et la saumure d'une unité de stockage, par exemple.

[0016] On conçoit que le procédé original de débromation de l'invention, par lavage à la saumure appauvrie, peut se décliner dans de nombreux contextes différents. On précise d'ores et déjà qu'il est avantageusement mis en oeuvre sur le site d'une unité de production de chlore par électrolyse, directement greffé, semi-greffé ou non greffé sur ladite unité...

[0017] La saumure appauvrie, intervenant selon l'invention, pour le lavage du flux de chlore chargé en brome, est, à l'issue de la mise en oeuvre dudit lavage, chargée, à son tour, en brome et en chlore. Dans le cadre du procédé de l'invention, elle est avantageusement débarrassée desdits brome et chlore. Ceci peut aisément être réalisé par un stripage (ou stripping) de ladite saumure. Un tel procédé est familier à l'homme du métier. Il peut notamment être mis en oeuvre selon deux principales variantes: stripage avec de la vapeur d'eau sous vide ou stripage avec un gaz, avantageusement de l'air. La première desdites variantes est généralement préférée.

[0018] Cette possibilité de "régénérer" ladite saumure appauvrie tout en récupérant un flux gazeux enrichi en brome est particulièrement intéressante. A partir dudit flux gazeux enrichi en brome, on peut aisément, par condensation, récupérer et valoriser ledit brome.

[0019] La mise en oeuvre de la débromation selon l'invention est donc particulièrement avantageuse. Elle ne pollue pas de flux supplémentaire. Elle peut être mise en oeuvre avec recyclage de la saumure appauvrie en sel, utilisée pour ladite débromation et permet aisément de récupérer à la fois du chlore débromé et du brome déchloré.

[0020] On a déjà vu que ladite débromation par lavage à la saumure est avantageusement mise en oeuvre sur le site d'une unité de production de chlore par électrolyse d'une saumure, en pouvant notamment être directement, totalement (la débromation est mise en oeuvre en même temps que l'électrolyse avec le flux de chlore produit traité par un flux de saumure directement prélevé sur la boucle d'électrolyse) ou partiellement (la débromation est mise en oeuvre en même temps que l'électrolyse avec seulement un des flux de chlore ou de saumure directement prélevé sur la boucle d'électrolyse), greffée à ladite unité de production.

[0021] Dans un tel contexte, la saumure appauvrie en sel, utilisée pour ladite débromation, peut être directement prélevée sur ladite unité, en général sur la boucle d'électrolyse. Elle est alors refroidie, avant la mise en oeuvre du lavage et les calories dégagées peuvent être opportunément récupérées pour le stripage, en aval dudit lavage, de ladite saumure, visant à la débarrasser du brome et du chlore dont elle s'est chargée.

[0022] Ainsi, selon une variante particulièrement préférée de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la saumure appauvrie en sel (prélevée directement sur une boucle d'électrolyse) est refroidie avant la mise en oeuvre de la débromation par lavage et ladite saumure appauvrie, chargée en brome et en chlore, à l'issue dudit lavage est strippée; les calories provenant du refroidissement de ladite saumure appauvrie étant avantageusement utilisées pour la mise en oeuvre dudit stripage.

[0023] Avantageusement, la saumure appauvrie, "régénérée" par ledit stripage (stripage, mis en oeuvre, avec ou sans, avantageusement avec, récupération de calories (voir ci-dessus)), est recyclée en amont des électrolyseurs. Le procédé de débromation de l'invention peut ainsi se greffer, sans la perturber, sur une boucle d'électrolyse de l'art antérieur. On prévoit, de façon classique, au moins une purge sur le circuit de recyclage de ladite saumure appauvrie, purge destinée à éviter l'accumulation des impuretés dans la boucle d'électrolyse.

[0024] Les Demanderesse préconisent tout particulièrement la mise en oeuvre de la débromation selon l'invention, avec greffage direct, total ou partiel, sur une boucle d'électrolyse, avec mise en oeuvre du stripage sur la saumure appauvrie utilisée pour ladite débromation et recyclage de celle-ci.

[0025] On se propose maintenant de décrire l'invention sous son aspect dispositif.

[0026] Pour la mise en oeuvre selon l'invention, de la débromation par lavage à la saumure appauvrie en sel, il intervient évidemment une colonne de lavage adéquate, colonne prévue pour le lavage d'un gaz par un liquide. Ladite colonne est avantageusement agencée pour la mise en oeuvre dudit lavage, à contre-courant. On a compris qu'à ladite colonne de lavage, on associe avantageusement une unité de stripage pour régénérer la saumure appauvrie qui s'est chargée en brome et en chlore au cours dudit lavage...

[0027] On a vu que ladite débromation selon l'invention est avantageusement directement greffée sur une unité de

EP 0 979 671 B1

production de chlore par électrolyse. Ainsi, selon son deuxième objet, ladite invention concerne-t-elle un dispositif convenant à la mise en oeuvre de ladite débromation, dispositif qui comprend :

- une unité de production de chlore gazeux par électrolyse d'une saumure, ladite unité comprenant des électrolyseurs ;
- une colonne de lavage dudit chlore gazeux produit,
- un circuit d'amenée d'une fraction de la saumure appauvrie en sel, prélevée en aval desdits électrolyseurs, dans ladite colonne de lavage.

[0028] Ladite unité de production de chlore gazeux par électrolyse d'une saumure est d'un type classique. Elle consiste généralement en une boucle d'électrolyse qui inclut, montés en série, un bac de préparation d'une saumure saturée en chlorure de métal alcalin, au moins une unité de traitement chimique de ladite saumure pour en éliminer certaines impuretés, (au moins un électrolyseur et généralement) plusieurs électrolyseurs montés en parallèle, un circuit de recyclage de la saumure issue de l'électrolyse - saumure appauvrie en sel - vers ledit bac de préparation ; ledit circuit de recyclage comprenant avantageusement une unité de déchloration de ladite saumure appauvrie en sel, au sortir des électrolyseurs, et au moins une purge. Ladite boucle d'électrolyse comprend également, de façon classique, dans le contexte d'une électrolyse à membrane, au moins une unité de traitement de la saumure sur résine échangeuse d'ions, en amont des électrolyseurs à membrane, en aval de l'(des) unité(s) de traitement chimique de ladite saumure.

[0029] De façon caractéristique, selon l'invention, on greffe sur ladite unité une colonne de lavage du chlore gazeux produit, ladite colonne étant alimentée, en liquide de lavage, par de la saumure appauvrie en sel, prélevée en aval des électrolyseurs, avantageusement en aval de l'unité de déchloration de ladite saumure appauvrie en sel.

[0030] Ladite colonne de lavage est avantageusement agencée pour mettre en oeuvre le lavage du flux gazeux à contre-courant. Selon une variante préférée, le circuit d'amenée de la saumure de lavage débouche en partie haute de la colonne tandis que le flux gazeux à purifier est délivré en partie basse de ladite colonne.

[0031] Le dispositif essentiellement constitué de l'unité de production de chlore gazeux par électrolyse sur laquelle on a greffé, selon l'invention, ladite colonne de lavage ou débromation du chlore produit comporte avantageusement en outre une unité de stripage, destinée à la mise en oeuvre d'un stripage sur la fraction de saumure appauvrie, chargée en brome et en chlore, issue de ladite colonne de lavage (utilisée pour ledit lavage).

[0032] On a vu précédemment que la mise en oeuvre dudit stripage pouvait être optimisée du point de vue énergétique. Ainsi, le dispositif de l'invention qui inclut avantageusement l'unité de stripage, associe-t-il avantageusement à ladite unité, un échangeur de chaleur, agencé sur le circuit d'amenée de la fraction de saumure appauvrie en sel à la colonne de lavage, destiné à refroidir ladite fraction de saumure appauvrie en sel (avant son utilisation dans ladite colonne de lavage) et à réchauffer la fraction de saumure appauvrie correspondante, issue de ladite colonne de lavage (après son utilisation dans ladite colonne de lavage, chargée en brome et en chlore), avant son entrée dans ladite unité de stripage (où elle est débarrassée desdits brome et chlore).

[0033] On prévoit avantageusement, comme précisé ci-dessus, le recyclage de la saumure régénérée. Le dispositif de l'invention inclut donc généralement, en sus de ladite unité de stripage (ou unité de régénération de la fraction de saumure utilisée pour le lavage du chlore), un circuit de recyclage de la saumure appauvrie issue de ladite unité de stripage vers l'amont des électrolyseurs, généralement vers le bac de préparation de la saumure saturée en chlorure de métal alcalin, destinée à alimenter les électrolyseurs. Sur ledit circuit de recyclage, on prévoit au moins une purge.

[0034] Au moins une partie dudit circuit de recyclage de la saumure appauvrie en sel, régénérée, (provenant de l'unité de stripage) est avantageusement commune au circuit de recyclage classique de la saumure appauvrie en sel de la boucle d'électrolyse. En d'autres termes, la fraction de saumure appauvrie en sel qui a été prélevée, selon l'invention, pour la mise en oeuvre de la débromation, est avantageusement recyclée en amont des électrolyseurs en étant réunie avec la fraction de saumure appauvrie recyclée classiquement (non utilisée aux fins de l'invention).

[0035] L'invention, sous ses deux aspects de procédé et de dispositif, est maintenant décrite, de façon nullement limitative, en référence aux deux figures annexées.

[0036] La figure 1 est un schéma de principe du procédé de l'invention, greffé directement, totalement, sur un procédé classique de production de chlore gazeux par électrolyse.

[0037] La figure 2 montre schématiquement une installation convenant à une mise en oeuvre avantageuse du procédé de l'invention (procédé de débromation d'un flux de chlore gazeux). Ladite figure 2 est décrite, de façon nullement limitative, dans le contexte de la figure 1. On trouve donc sur lesdites figures 1 et 2 des références communes.

[0038] Sur la partie gauche de la figure 1, on retrouve une boucle d'électrolyse classique d'une saumure adéquate. Ladite saumure est préparée - maintenue à saturation par ajout de chlorure de métal alcalin : NaCl - dans un bac de saturation 1. Elle subit ensuite un traitement chimique destiné à la purifier, avant son introduction dans les électrolyseurs 3. Ledit traitement ne parvient pas à la débarrasser totalement des impuretés dont elle est chargée et notamment du brome qui a été inéluclablement introduit avec le chlorure de métal alcalin. Dans lesdits électrolyseurs 3, ladite saumure

EP 0 979 671 B1

s'appauvrit en sel et génère un flux de chlore gazeux. Ledit flux de chlore, pollué par ledit brome, est refroidi en aval de l'électrolyse. La saumure appauvrie en sel, issue des électrolyseurs 3, est classiquement recyclée vers le bac de saturation 1. En fait, sur le circuit de recyclage, on trouve :

- 5 - une unité de déchloration 9 de ladite saumure appauvrie en sel : cette dernière sort de l'électrolyse, saturée en chlore gazeux et il est particulièrement judicieux de la déchlorer (on met généralement en oeuvre une déchloration sous vide). Le chlore récupéré lors de cette déchloration de la saumure appauvrie en sel est mélangé au chlore directement issu de l'électrolyse, au niveau des moyens de refroidissement de celui-ci ;
- 10 - une purge de ladite saumure appauvrie en sel : par le biais de ladite purge, on évite l'accumulation des impurités, et notamment celle des sulfates, dans la boucle d'électrolyse.

[0039] Sur la partie droite de la figure 1, on trouve, schématisée, une variante de mise en oeuvre préférée du procédé de débromation de l'invention. Selon celle-ci, le flux de chlore gazeux, sortant des électrolyseurs 3 est, après refroidissement, débromé. Le brome contenu dans ledit flux est extrait de celui-ci, de façon caractéristique, par mise en contact, à contre-courant, dans une colonne à garnissage 5, dudit flux, avec un flux de saumure appauvrie en sel, prélevé sur la boucle de recyclage de ladite saumure appauvrie en sel, déchlorée en 9. Le chlore gazeux, ainsi débromé par lavage à la saumure appauvrie en sel, est liquéfié pour son stockage ou envoyé directement vers l'utilisateur.

[0040] La saumure appauvrie en sel qui a servi à l'extraction du brome précitée en 5 se trouve chargée en brome et en chlore. Ledit brome et ledit chlore sont extraits, par stripage (ou stripping) sous vide, dans un dégazeur 7. Ils sont récupérés à la sortie dudit dégazeur 7. La saumure appauvrie en sel, ainsi déchlorée et débromée, issue de 7, est mélangée dans un bac de mélange 8 à de la saumure appauvrie en sel prélevée sur la boucle de recyclage. Le mélange des saumures appauvries en sel, constitué en 8, est ainsi en partie utilisé pour l'extraction du brome dans la colonne à garnissage 5 et en partie recyclé vers le bac de saturation 1. On rappelle qu'une purge est prévue sur la ligne de recyclage.

[0041] En référence maintenant à la figure 2, on précise la débromation mise en oeuvre selon l'invention sur un flux F_1 de chlore gazeux pollué par du brome ; présentement, de façon nullement limitative, flux F_1 issu des électrolyseurs 3 de la figure 1. On décrit ladite figure 2 en précisant, de façon nullement limitative, les paramètres du procédé de débromation. Lesdits paramètres correspondent à un contexte d'électrolyse d'une saumure saturée en NaCl. L'homme du métier comprend aisément que la débromation, illustrée sur ladite figure 2, n'est nullement limitée à ce contexte.

[0042] Le flux F_1 de chlore chargé en brome (dont la teneur en brome est généralement comprise entre 250 et 400 ppm) est envoyé au bas de la colonne à garnissage 5 où circule à contre-courant un débit F_2 de saumure appauvrie en sel (dont la teneur en NaCl est généralement voisine de 200 g/l) et refroidie (dont la température est généralement comprise entre 10 et 95°C, de préférence comprise entre 15 et 20°C).

[0043] En sortie de colonne 5, le flux gazeux débromé F_2 a généralement une teneur en brome inférieure à 100 ppm, préférentiellement inférieure à 50 ppm. Il est envoyé vers les unités de traitement (séchage, filtration, compression et liquéfaction) puis vers l'utilisateur ou directement vers l'utilisateur.

[0044] Le flux F_4 de saumure chargée en chlore et en brome (teneur généralement inférieure à 100 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm) est reçu dans un bac 6. Un flux F_3 est envoyé dudit bac 6 par la pompe P1 vers la colonne de stripage (ou stripping) sous vide 7. Ce flux de saumure F_3 est réchauffé, généralement entre 80 et 95°C, de préférence entre 90 et 95°C, dans l'économiseur E1 puis dans l'échangeur E2 à l'aide de vapeur.

[0045] Une pompe à vide C1 permet d'assurer en haut de la colonne 7 un vide compris généralement entre 0,3 et 0,4 bar, vide qui permet le stripage (ou stripping) du chlore et du brome, à l'aide de vapeur d'eau dans le flux F_9 sortant de 7.

[0046] Le condenseur E3 assure le refroidissement de ce flux gazeux F_9 , généralement entre 15 et 35°C, préférentiellement entre 20 et 25°C.

[0047] En sortie de la colonne 7, le flux de saumure F_6 est mélangé dans le bac 8 avec un flux de saumure appauvrie en sel F_7 venant des électrolyseurs 3, plus précisément de l'unité de déchloration 9.

[0048] La pompe P2 recycle un flux F_8 de la saumure du bac 8 vers l'économiseur E1, où elle réchauffe le flux de saumure F_5 , puis vers l'échangeur refroidisseur E4 où est régulée la température du flux de saumure F_3 . Ledit flux F_6 diffère du flux F_3 par sa température.

[0049] A partir du bac 8, une pompe P3 recycle l'excédent de saumure - un flux F_{10} - vers la boucle d'électrolyse. Une partie de ce flux F_{10} (un flux F_{11}) est purgé. Cette purge (purge sulfate) participe aussi à l'élimination du brome de la saumure.

[0050] L'invention est plus précisément illustrée par le tableau de chiffres ci-après. Ces chiffres exemplifient une mise en oeuvre du procédé de l'invention dans un dispositif tel que schématisé sur la figure 2 ; ledit procédé de l'invention étant directement greffé sur un procédé classique de production de chlore par électrolyse (voir la figure 1) d'une saumure saturée en NaCl. A la considération desdits chiffres, l'homme du métier ne manque pas de saisir l'intérêt de l'invention.

EP 0 979 671 B1

DEBROMATION - BILAN MATIERE

	Flux	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇	F ₈	F ₉	F ₁₀	F ₁₁
H ₂ O	kg/h	170,3	70,4	35683,7	35783,6	35783,6	35683,7	40108,5	35683,7	99,9	4460,5	35683,7
NaCl	kg/h			9165,0	9165,0	9165,0	9165,0	10301,5	9165,0	0,0	1145,6	9165,0
Cl ₂	kg/h	6508,0	6430,6	0,8	70,2	70,2	0,8	0,9	0,8	69,4	0,1	0,8
Br ₂	kg/h	1,30	0,19	0,54	1,65	1,65	0,54	0,60	0,54	1,11	0,07	0,54
H ₂ O	g/l											
NaCl	g/l			235,0	235,0	235,0	235,0	235,0	235,0		235,0	235,0
Cl ₂	g/l			0,02	1,80	1,80	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02
Br ₂		195 ppm	29 ppm	12 ppm	37 ppm	37 ppm	12 ppm	12 ppm	12 ppm	6514 ppm	12 ppm	12 ppm
Total	kg/h	6671,6	6501,2	44850,0	45020,4	45020,4	44850,0	50411,4	44850,0	170,4	5606,3	44850,0
Total	m ³ /h	2594,4	2271,5	39,0	39,0	39,0	40,0	45,0	40,0	548,4	5,0	40,0
Température	°C	40	20	20	21	21	85	85	85	85	85	85
Pression	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,35	1,00	1,00
Mass volumique	kg/m ³	2,57	2,86	1150,00	1150,00	1150,00	1120,00	1120,00	1120,00	0,31	1120,00	1120,00

EP 0 979 671 B1

Revendications

1. Procédé de purification d'un flux de chlore gazeux, visant à éliminer dudit flux le brome qu'il contient, ledit procédé comprenant le lavage dudit flux avec une solution aqueuse, caractérisé en ce que ledit lavage est mis en oeuvre avec, à titre de solution aqueuse, de la saumure appauvrie en sel, prélevée en aval des électrolyseurs d'une unité de production de chlore par électrolyse d'une saumure.
2. Procédé de purification selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit lavage à la saumure appauvrie en sel est mis en oeuvre à contre-courant ; avantageusement sur un flux ascendant de chlore gazeux.
3. Procédé de purification selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite saumure appauvrie est utilisée, pour ledit lavage, à une température comprise entre 10°C et 35°C et de préférence, à une température comprise entre 15 et 20°C.
4. Procédé de purification selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, en aval dudit lavage, la séparation par stripage du brome et du chlore contenue dans ladite saumure appauvrie ; ledit stripage étant notamment mis en oeuvre avec de la vapeur d'eau sous vide ou avec un gaz, avantageusement de l'air.
5. Procédé de purification selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre sur le site d'une unité de production de chlore par électrolyse d'une saumure.
6. Procédé de purification selon la revendication 5, caractérisée en ce que ladite saumure appauvrie, prélevée sur ladite unité, est refroidie avant la mise en oeuvre dudit lavage et en ce que ladite saumure appauvrie, chargée en chlore et en brome à l'issue dudit lavage, est strippée ; les calories provenant du refroidissement de ladite saumure appauvrie étant avantageusement utilisées pour la mise en oeuvre dudit stripage.
7. Procédé de purification selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que ladite saumure appauvrie, après ledit stripage, est recyclée en amont desdits électrolyseurs ; au moins une purge étant prévue sur le circuit de recyclage de ladite saumure appauvrie.
8. Dispositif convenant à la mise en oeuvre du procédé de purification selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte :
 - une unité de production de chlore gazeux par électrolyse d'une saumure, ladite unité comprenant des électrolyseurs (3) ;
 - une colonne de lavage (5) dudit chlore gazeux produit ;
 - un circuit d'amenée d'une fraction de la saumure appauvrie en sel, prélevée en aval desdits électrolyseurs (3), dans ladite colonne de lavage (5).
9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite colonne de lavage (5) est agencée pour mettre en oeuvre ledit lavage à la saumure appauvrie à contre-courant ; le circuit d'amenée de ladite saumure appauvrie débouchant avantageusement en partie haute de ladite colonne (5).
10. Dispositif selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une unité de stripage (7) de ladite fraction de saumure appauvrie en sel, chargée en chlore et en brome, issue de ladite colonne de lavage (5).
11. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un échangeur de chaleur (E1), agencé sur ledit circuit d'amenée de ladite fraction de saumure appauvrie à ladite colonne de lavage (5), destinée à refroidir ladite fraction de saumure appauvrie et à réchauffer la fraction de saumure appauvrie correspondante issue de ladite colonne de lavage (5) avant son entrée dans ladite unité de stripage (7).
12. Dispositif selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un circuit de recyclage de la saumure appauvrie issue de ladite unité de stripage (7) vers l'amont des électrolyseurs (3) ; au moins un dispositif de purge d'une fraction de la saumure recyclée étant prévue sur ledit circuit de recyclage.

EP 0 979 671 B1

Patentansprüche

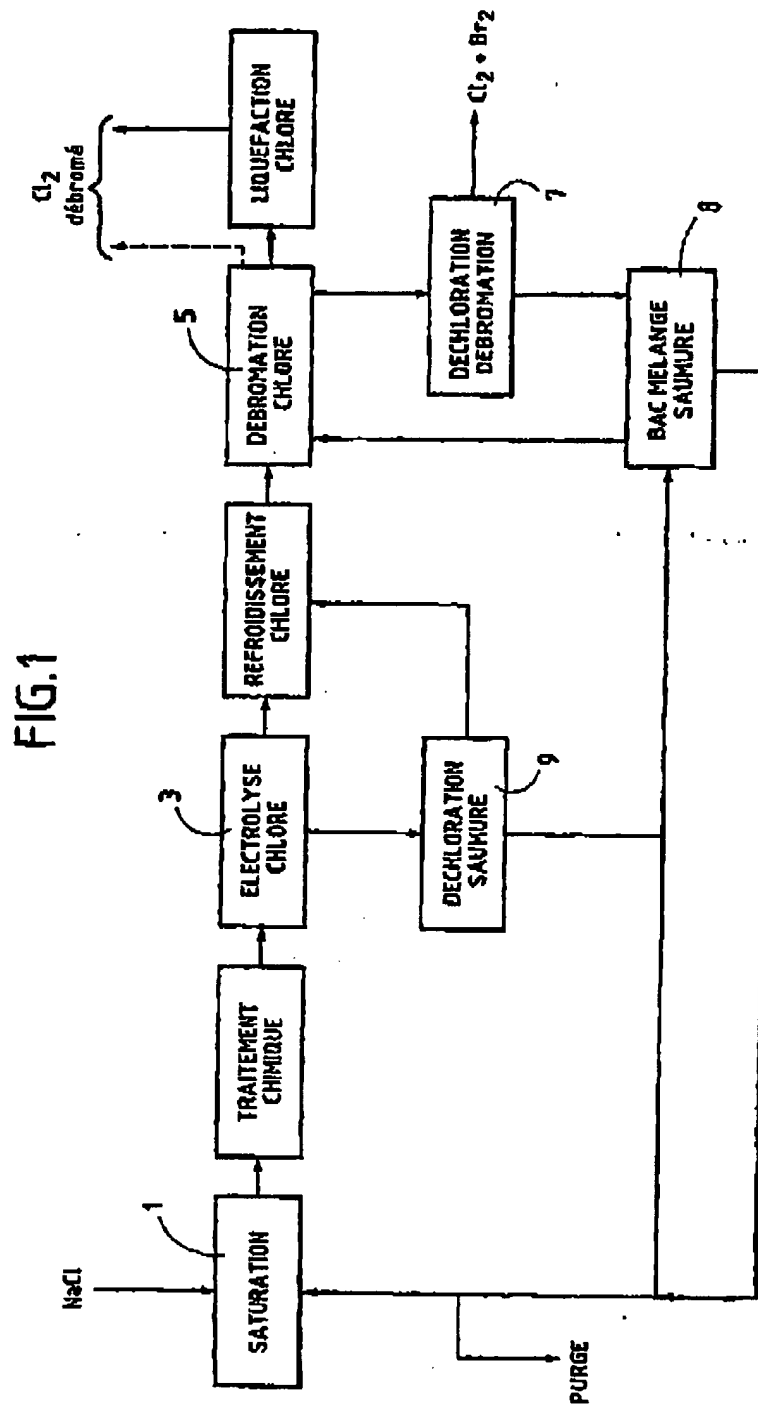
1. Verfahren zur Reinigung eines Stroms von gasförmigem Chlor zur Entfernung des in diesem Strom enthaltenen Brom, wobei das Verfahren die Spülung des Stromes mit einer wässrigen Lösung umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die Spülung mit einer an Salz verarmten Sole als wässrige Lösung durchgeführt wird, die stromabwärts von den Elektrolyseuren aus einer Einheit zur Herstellung von Chlor durch Soleelektrolyse entnommen wird.
2. Reinigungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spülung mit der an Salz verarmten Sole im Gegenstrom durchgeführt wird, vorteilhafterweise an einem aufsteigenden Strom von gasförmigem Chlor.
3. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die verarmte Sole bei einer Temperatur zwischen 10°C und 35°C und vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 15 und 20°C für die Spülung verwendet wird.
4. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem stromabwärts von der Spülung die Abtrennung des in der verarmten Sole enthaltenen Brom und Chlor durch Strippen umfaßt; wobei das Strippen insbesondere mit Wasserdampf im Vakuum oder mit einem Gas, vorteilhafterweise mit Luft erfolgt.
5. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es am Standort einer Einheit zur Herstellung von Chlor durch Soleelektrolyse durchgeführt wird.
6. Reinigungsverfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die an der Einheit entnommene verarmte Sole vor der Durchführung der Spülung abgekühlt wird und daß die verarmte Sole, die am Ausfluß der Spülung mit Chlor und Brom beladen ist, gestrippt wird; wobei die Wärme, die von der Abkühlung der verarmten Sole stammt vorteilhafterweise für die Durchführung des Strippens verwendet wird.
7. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verarmte Sole nach dem Strippen flussaufwärts zu den Elektrolyseuren recycelt wird., wobei wenigstens ein Ablauf im Rezyklationskreislauf der verarmten Sole vorgesehen ist.
8. Vorrichtung zur Durchführung des Reinigungsverfahrens nach einem der Ansprüche 5 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß sie folgendes umfaßt:
 - eine Einheit zur Herstellung von gasförmigem Chlor durch Soleelektrolyse, wobei die Einheit Elektrolyseuren (3) umfaßt,
 - einen Rieselturm (5) für die Spülung des hergestellten gasförmigen Chlors
 - einen Zustrom einer Fraktion der an Salz verarmten Sole, die stromabwärts von den Elektrolyseuren (3) entnommen wurde in den Rieselturm (5)
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Rieselturm (5) die Spülung der verarmten Sole im Gegenstrom durchführen kann, wobei der Zustrom für die verarmte Sole vorteilhafterweise am oberen Teil der Säule (5) einmündet.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem eine Stripping-Einheit (7) für die mit Chlor und Brom beladene Fraktion der an Salz verarmten Sole umfaßt, die aus dem Rieselturm (5) austritt.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem einen Wärmetauscher (E1) umfaßt, der im Zustrom der Fraktion der verarmten Sole zum Rieselturm (5) angeordnet ist, zur Abkühlung der Fraktion der verarmten Sole und zur Wiedererwärmung der entsprechenden Fraktion verarmter Sole, die aus dem Rieselturm (5) vor ihrem Eintritt in die Stripping-Einheit (7) ausgetreten ist.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem einen Rezyklationskreislauf für die verarmte Sole umfaßt, die aus der Stripping-Einheit (7) stromaufwärts zu den Elektrolyseuren (3) austritt und daß wenigstens eine Ablaufvorrichtung einer Fraktion der recycelten Sole in dem Rezyklationskreislauf vorgesehen ist.

EP 0 979 671 B1

Claims

1. A method for purifying a flow of gaseous chlorine, aimed at removing from said flow the bromine contained therein, said method including the washing of said flow with an aqueous solution, characterised in that said washing is carried out using, as the aqueous solution, salt-depleted brine, extracted downstream of the electrolyzers of a brine electrolysis-based chlorine production unit.
2. The purifying method according to Claim 1, characterised in that said washing with salt-depleted brine is carried out countercurrently; advantageously on an upward flow of gaseous chlorine.
3. The purifying method according to one of Claims 1 or 2, characterised in that said depleted brine is used, for said washing, at a temperature of between 10°C and 35°C and preferably, at a temperature of between 15°C and 20°C.
4. The purifying method according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that it further includes, downstream of said washing, the separation of the bromine and the chlorine contained in said depleted brine by stripping; said stripping being notably carried out using water vapour under vacuum or a gas, advantageously air.
5. The purifying method according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that it is carried out at the site of a brine electrolysis-based chlorine production unit.
6. The purifying method according to Claim 5, characterised in that said depleted brine, extracted from said unit, is cooled before said washing is carried out and in that said depleted brine, loaded with chlorine and bromine at the end of said washing, is stripped; the calories resulting from the cooling of said depleted brine being advantageously used to carry out said stripping.
7. The purifying method according to any one of Claims 4 to 6, characterised in that said depleted brine is recycled, after said stripping, upstream of said electrolyzers; at least one purging operation being provided on the circuit for recycling said depleted brine.
8. A device for carrying out the purifying method according to any one of Claims 5 to 7, characterised in that it comprises:
 - a brine electrolysis-based gaseous chlorine production unit, said unit including electrolyzers (3);
 - a washing column (5) for said produced gaseous chlorine;
 - a stream for feeding a fraction of the salt-depleted brine, extracted downstream of said electrolyzers (3), into said washing column (5).
9. The device according to Claim 8, characterised in that said washing column (5) is arranged to carry out said washing with the depleted brine countercurrently; the stream for feeding said depleted brine leading advantageously into the upper part of said column (5).
10. The device according to one of Claims 8 or 9, characterised in that it further includes a stripping unit (7) for said fraction of salt-depleted brine, loaded with chlorine and bromine, exiting from said washing column (5).
11. The device according to Claim 10, characterised in that it further includes a heat exchanger (E1), arranged on said stream for feeding said fraction of depleted brine to said washing column (5), for cooling said fraction of depleted brine and for heating the corresponding fraction of depleted brine exiting from said washing column (5) prior to its entry into said stripping unit (7).
12. The device according to one of Claims 10 or 11, characterised in that it further includes a circuit for recycling the depleted brine exiting from said stripping unit (7) upstreamwards of the electrolyzers (3); at least one device for purging a fraction of the recycled brine being provided on said recycling circuit.

EP 0 979 671 B1



EP 0 979 671 B1

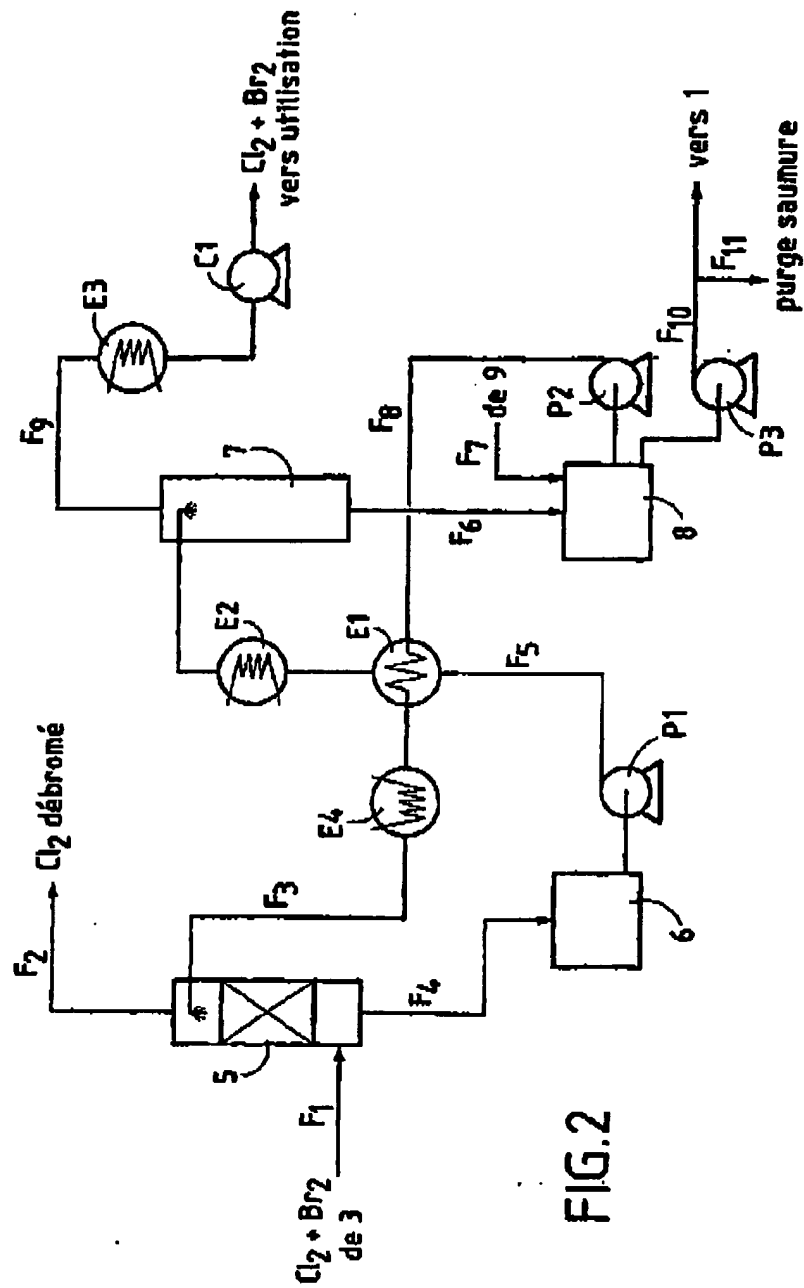




FIG. 2




Process and apparatus for purification of chlorine gas contaminated with bromine

Patent number: EP0979671
Publication date: 2000-02-16
Inventor: HERNANDEZ JOSE LUIS (ES); OTAL JOSE VICENTE (ES); DIETRICH MARC (FR); BENKAHLA BEN AISSA (FR)
Applicant: ARAGONESAS IND Y EN S A (ES); KREBS SPEICHIM (FR)
Classification:
- **international:** B01D53/14; C01B7/07; C25B1/26
- **european:** C01B7/07; B01D53/14; B01D53/14M
Application number: EP19990402035 19990811
Priority number(s): FR19980010284 19980811

Also published as:

 EP0979671 (A1)
 FR2782277 (A1)

Cited documents:

 DE19726531
 US3660261
 DE1163785

Abstract of EP0979671

The flow of chlorine gas is washed in a column (5) with an aqueous solution comprising a low-salt brine extracted from downstream of electrolyzers (3) producing chlorine by electrolysis of brine.

The brine washing is carried out in back flow, preferably with the chlorine gas flowing upwards, at a temperature of between 10 and 35 degrees C, and preferably between 15 and 20 degrees C. In addition, downstream of the washing process, the bromine and chlorine are separated from the brine by stripping using water vapor under vacuum or with a gas, preferably air. The process is operated on the site of chlorine production by electrolysis. The low-salt brine is cooled before washing the chlorine. The heat from the cooling process is used to carry out the stripping process. After stripping, the low-salt brine is recycled to upstream of the electrolysis units. At least one purge is put into this recycling line.

An Independent claim is also included for the device for carrying out this process, comprising a unit producing chlorine by electrolysis of brine, a washing column for the gaseous chlorine, and a circuit carrying a fraction of the low-salt brine, taken from downstream of the electrolyzers (3) to the washing column (5). The device also contains a stripping unit (7) for removing chlorine and bromine from the brine after the washing process. A heat exchanger (E1) cools the brine before it enters the column and warms the brine leaving the column before it enters the stripper.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.